

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-221499

(43)Date of publication of application : 05.08.2003

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
B29C 61/06
C08J 5/00
//(C08L 67/04
C08L 67:02
C08L 79:00)
B29K 67:00
B29K479:00

(21)Application number : 2002-020528

(71)Applicant : GUNZE LTD

(22)Date of filing : 29.01.2002

(72)Inventor : YAGI MUNE HARU
MORIKAWA AKIRA
OKUDA TOMOHISA
HAYASHI HIDEO

(54) POLYLACTIC ACID HEAT-SHRINKABLE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polylactic acid heat-shrinkable material where transparency is greatly improved in heat shrinkability and tensile strength without deteriorating and transparency of the heat-shrinkable material containing an alicyclic polyester.

SOLUTION: The transparency is improved by further blending polycarbodiimide to the polylactic acid heat-shrinkable material containing the polylactic polymer and the alicyclic polyester.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[JP,2003-221499,A]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Heat shrink material which consists of different aliphatic series system polyester from a polylactic acid system polymer and said polylactic acid system polymer, and a poly carbodiimide and which is contracted to an one direction at least with heating.

[Claim 2] Heat shrink material to which the average principal chain length of said poly carbodiimide is characterized by being shorter than the both sides of the average principal chain length of said polylactic acid system polymer, and the average principal chain length of said aliphatic series system polyester in heat shrink material according to claim 1.

[Claim 3] Heat shrink material characterized by being 0.1 weight section – 5 weight section, and the compounding ratio of said polylactic acid system polymer in said quality of mixture and said aliphatic series system polyester being 90 % of the weight : 10 % of the weight – 81 % of the weight : 19 % of the weight in heat shrink material according to claim 2 to the nature of mixture 100 weight section which the rate of combination of said poly carbodiimide becomes from said polylactic acid system polymer and said aliphatic series system polyester.

[Claim 4] Heat shrink material to which said polylactic acid system polymer, said aliphatic series system polyester, and said poly carbodiimide are characterized by carrying out orientation in the extension direction by 1 shaft extension in heat shrink material according to claim 3.

[Claim 5] Heat shrink material characterized by for whenever [to said extension direction and the direction which intersects perpendicularly / **** breaking extension] being 200% or more in heat shrink material according to claim 4, and the Hayes value being 10% or less.

[Claim 6] Heat shrink material characterized by contraction over said extension direction in the inside of 80-degree C warm water being 30% or more in heat shrink material according to claim 4 or 5.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to polylactic acid system heat shrink material. In detail, it is related with the polylactic acid system heat shrink material containing a polylactic acid system polymer and aliphatic series system polyester other than a polylactic acid system.

[0002]

[Description of the Prior Art] As matter which constitutes conventionally the heat shrink material used for shrink-package material, a contraction union packing material, or a contraction label, a polyvinyl chloride, a styrene-butadiene copolymer, polyethylene terephthalate, etc. are known, and it is widely used in the industrial world. However, if these heat shrink material is discarded under natural environment, it will remain, without being decomposed for the stability. In addition, the "heat shrink material" in this specification means the yarn and the string which have heat shrink nature, a film, a sheet, etc.

[0003] While spoiling a scene as the amount of residuals of those heat shrink material increases, the problem of polluting the living environment of a fish and a wild bird is caused. The heat shrink material which consists of a resolvability polymer which does not produce these problems is demanded, and many researches and development are actually performed. A polyester system polymer can be illustrated as the resolvability polymer. The heat shrink material which consists of a polyester system polymer is decomposed into the bottom of the natural environment which has moisture or moisture by the monomer by the hydrolysis nature which a polyester polymer has essentially. Furthermore, in recent years, the heat shrink material which consists of a biodegradability polymer which serves as a harmless decomposition product by the microorganism in soil after hydrolysis is desired. Polylactic acid is mentioned as an example of the biodegradability polymer. It is known that the original form will not remain into soil since hydrolysis advances automatically in soil, and polylactic acid will serve as a harmless decomposition product by the microorganism in soil after hydrolysis. However, although the film which consists only of polylactic acid was firmly

excellent in transparency, it was very difficult to form heat shrink material the way things stand very easily.

[0004] First, the conventional technique for improving the brittleness of the polylactic acid film and giving heat shrink nature is explained. By performing biaxial extension to the film which consists of a polylactic acid system polymer, the polylactic acid system heat shrink film which has improved the brittleness which the film which consists of a polylactic acid system polymer has essentially is indicated by JP,9-187863,A. The polylactic acid system heat shrink film indicated by JP,9-187863,A is formed by carrying out the preheating of the 1 shaft oriented film which extended the unstretched film in the 1st direction and was obtained beyond the crystallization temperature of 1 shaft oriented film, and extending further in the direction perpendicular to the 1st direction. This polylactic acid system heat shrink film has the property which carries out a heat shrink in the 1st direction substantially. However, as for this polylactic acid system heat shrink film, whenever [**** breaking extension] was small, and it was difficult practically to use as a heat shrink film which performs a shrink package or a contraction union package.

[0005] Moreover, the polylactic acid system heat shrink film which raised heat shrink nature is indicated by JP,2000-226571,A by mixing to a polylactic acid system polymer by making crystalline polymers, such as polypropylene, into a nucleating agent. However, it was difficult practically to use as a heat shrink film with which whenever [**** breaking extension] is about 10%, and the polylactic acid system heat shrink film indicated by JP,2000-226571,A also performs a shrink package or a contraction union package.

[0006] Moreover, the polylactic acid system heat shrink film which has improved brittleness, such as a film which consists of a polylactic acid system polymer, is indicated by JP,2001-11214,A by mixing aliphatic series system polyester other than polylactic acid to a polylactic acid system polymer. However, it is known by mixing aliphatic series system polyester other than polylactic acid that the transparency of the polylactic acid system heat shrink film indicated by JP,2001-11214,A will deteriorate.

[0007] Next, especially when using the heat shrink material which consists of aliphatic series system polyester, such as a polylactic acid system polymer, as a shrink package or a contraction label, it was also required for aliphatic series system polyester to control the hydrolysis which it has essentially. The conventional technique for controlling the hydrolysis-proof nature of the heat shrink material which mainly contains an aliphatic series polyester system polymer in below is explained.

[0008] The biodegradable plastic constituent with which the hydrolysis rate was

adjusted to the approach list which controls the hydrolysis rate of biodegradable plastics, such as aliphatic series system polyester resin, is indicated by JP,11-80522,A. The hydrolysis rate is adjusted when the biodegradable plastic indicated by JP,11-80522,A blends a carbodiimide compound and the poly carbodiimide compound with aliphatic series system polyester etc.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the conventional polylactic acid system heat shrink material, in order to obtain good heat shrink nature and good **** fracture nature, transparency which polylactic acid has essentially has been made into a sacrifice.

[0010] Then, this invention is made in view of the above, and it aims at offering the polylactic acid system heat shrink material which raised transparency greatly, without degrading greatly heat shrink nature and **** fracture nature to the polylactic acid system heat shrink material containing aliphatic series system polyester other than the polylactic acid system polymer which is the factor which degrades transparency, mainly including a polylactic acid system polymer.

[0011]

[Means for Solving the Problem] It was not known that transparency can be improved although it was known that hydrolysis rates, such as aliphatic series system polyester, can be adjusted by blending a carbodiimide compound. An invention-in-this-application person etc. came to complete a header and this invention for the ability of the transparency of polylactic acid system heat shrink material to be improved by blending the poly carbodiimide with the conventional polylactic acid system heat shrink material.

[0012] That is, in order to solve the above-mentioned technical problem, the polylactic acid system heat shrink material concerning this invention is characterized by consisting of the different aliphatic series system polyester and the different poly carbodiimide from a polylactic acid system polymer and a polylactic acid system polymer, and contracting to an one direction at least with heating. Transparency can be raised without changing heat shrink nature and **** fracture nature to the polylactic acid system polymer which is excellent in the transparency which is base resin a lot, even if it is the polylactic acid system heat shrink material which contains the aliphatic series system polyester which degrades transparency as sub**, although heat shrink nature and **** fracture nature are raised if it is this configuration.

[0013] A polylactic acid system polymer and other aliphatic series system polyester have the bad dispersibility at the time of mixing in order not to show good compatibility essentially. It is thought that it acts as a compatibilizer since the poly

carbodiimide has the hydroxyl group and carboxyl group which polylactic acid and other aliphatic series system polyester have, and reactivity. That is, when the poly carbodiimide is blended, it is thought that the transparency of the polylactic acid system heat shrink material which the polylactic acid at the time of mixing and the dispersibility of other aliphatic series system polyester improved, consequently was formed improves.

[0014] furthermore, the thing done after melting for the cooling processing of the crystalline polymers, such as a polylactic acid system polymer and other aliphatic series system polyester, -- it is known that will crystallize or the spherulite to which transparency is reduced will grow. However, when the poly carbodiimide is blended, it is thought that the transparency of the polylactic acid system heat shrink material which the poly carbodiimide could act as a nucleating agent, and could control control of crystallization and growth of a spherulite, consequently blended the poly carbodiimide improves.

[0015] In the interior of polylactic acid system heat shrink material, you may be carrying out the chemical bond of the poly carbodiimide to a polylactic acid system polymer or aliphatic series polyester, and cautions are taken not to carry out a chemical bond but to be mixed. When the poly carbodiimide is carrying out dehydrogenation association with the carboxyl group of a polylactic acid system polymer or aliphatic series polyester, the hydrolysis-proof nature of polylactic acid system heat shrink material can also be raised.

[0016] When the average principal chain length of the poly carbodiimide is shorter than the both sides of the average principal chain length of a polylactic acid system polymer, and the average principal chain length of aliphatic series system polyester, it can raise transparency certainly. Furthermore, the poly carbodiimide of the linear configuration which contains neither the shape of a straight chain without branched chain nor the benzene ring is desirable. If it sees with a molecular level in the case of the polylactic acid system heat shrink material which consists only of a polylactic acid system polymer and aliphatic series system polyester, many openings exist between a neighboring polylactic acid system polymer or aliphatic series system polyester. It is thought that it improved since the transparency of the polylactic acid system heat shrink material containing the poly carbodiimide filled the opening by the poly carbodiimide. In addition, "average principal chain length" means the average of the die length of a macromolecule principal chain, and an index is done by the conversion from weight average molecular weight or number average molecular weight (average degree of polymerization).

[0017] It is desirable that it is 0.1 weight section ~ 5 weight section to the nature of

mixture 100 weight section which the rate of combination of the poly carbodiimide becomes from a polylactic acid system polymer and said aliphatic series system polyester as a configuration of the polylactic acid system heat shrink material excellent in all heat shrink nature, the **** fracture nature, and transparency, and the compounding ratio of the polylactic acid system polymer and aliphatic series system polyester in the quality of mixture is 90 % of the weight : 10 % of the weight – 81 % of the weight : 19 % of the weight.

[0018] If it is the configuration (1 shaft orientation) in which a polylactic acid system polymer, aliphatic series system polyester, and the poly carbodiimide carried out orientation in the extension direction by 1 shaft extension, polylactic acid system heat shrink material has a contraction anisotropy. Usually, with heating, it mainly contracts in the extension direction, or the polylactic acid system heat shrink material in which the component carried out 1 shaft orientation is contracted only in the extension direction.

[0019] The polylactic acid system heat shrink material whose rate of a heat shrink to said extension direction in the inside of the polylactic acid system heat shrink material whenever [whose / to the extension direction and the direction which intersects perpendicularly / **** breaking extension] is 200% or more and, whose Hayes value is 10% or less, or 80-degree C warm water is 30% or more can be offered. Furthermore, the polylactic acid system heat shrink material which has 30% or more of rate of a heat shrink in 10% of the Hayes value and 80-degree C warm water can also be offered whenever [**** breaking extension / 200% or more of].

[0020]

[Embodiment of the Invention] While explaining the contents of this invention, the gestalt of desirable operation is described. The polylactic acid system heat shrink material concerning this invention is heat shrink material which consists of resin containing other aliphatic series system polyester and poly carbodiimides other than polylactic acid and polylactic acid. The polylactic acid system heat shrink material concerning this invention is excellent in transparency compared with the conventional heat shrink material which consists of polylactic resin and aliphatic series system polyester resin other than polylactic acid.

[0021] In order to secure good heat shrink nature and to improve transparency, it is desirable to blend the loadings of the poly carbodiimide to the nature of mixture 100 weight section of polylactic acid and other aliphatic series system polyester at 0.1 % of the weight – 5% of the weight of a rate. In order to raise transparency certainly, the poly carbodiimide with average principal chain length shorter than the both sides of the average principal chain length of polylactic acid and the average principal chain

length of aliphatic series system polyester is used as a poly carbodiimide to blend.

[0022] Moreover, in order to secure whenever [good heat shrink nature and **** breaking extension], it is desirable to set up the mixing ratio of polylactic acid and other aliphatic series polyester so that :(polylactic acid) (other aliphatic series polyester) =90 % of the weight:10 % of the weight -81 % of the weight:19 % of the weight may be filled. The polylactic acid system heat shrink material concerning this invention may have 1 shaft shrinkage characteristics, and may have biaxial shrinkage characteristics. When using as an object for a heat shrink union package, it is desirable to have 1 shaft shrinkage characteristics in many cases. Moreover, when using as an object for container labels, as for polylactic acid system heat shrink material, it is desirable to have high **** fracture nature and the property of being easy to be torn, to the direction which has 1 shaft shrinkage characteristics and is contracted with heating, and the direction which intersects perpendicularly.

[0023] In addition, heat shrink nature and **** fracture nature are different by the manufacture approach. Generally, the extension approach is applied and desired heat shrink nature and **** fracture nature are given. If the extension approach is applied, 1 shaft orientation of the matter which constitutes polylactic acid system heat shrink material can be carried out simple. What kind of well-known technique for obtaining whenever [good heat shrink nature and good **** breaking extension] may be used. After quenching the sheet, the film, the string, or yarn extruded from the T die, I die, the round-head die, etc. by the cooling cast roll, water, a compressed air, etc. and specifically solidifying it in the near condition amorphously, the approach of 1-shaft-extending or biaxial extending with the application of the rolling method, the tenter method, tubular **, etc. is mentioned. The approach of extending with the application of the tenter method in manufacture of 1 shaft oriented film is common, and the coincidence biaxial extending method which applies the rolling method to vertical extension, and applies the tenter method to horizontal extension and which is serially extended with the application of the tenter method to the biaxial extending method or coincidence in every direction is common in manufacture of a biaxial oriented film.

[0024] The copolymers which mainly contain as a component polylactic acid, the L-lactic acid, and/or D-lactic acid which consist only of L-lactic acid and/or a D-lactic acid as a polylactic acid system polymer, and those mixtures can be illustrated. The Pori DL-lactic acid which is the copolymer of the Pori L-lactic acid whose configuration unit is L-lactic acid, the Pori D-lactic acid whose structural unit is D-lactic acid, L-lactic acid, and D-lactic acid is contained in polylactic acid here.

[0025] In manufacture of a polylactic acid system polymer, a polylactic acid system

polymer can be manufactured by applying well-known approaches, such as a condensation polymerization method and a ring-opening-polymerization method. In detail, by the condensation polymerization method, polylactic acid can be manufactured by carrying out direct dehydration condensation polymerization of L-lactic acid, D-lactic acids, or such mixture. Moreover, by the ring-opening-polymerization method, polylactic acid can be manufactured by carrying out ring opening polymerization of the lactic-acid lactide which is the annular dimer of a lactic acid under existence of a predetermined catalyst using a modifier etc. if needed. In addition, there is a LD-lactide which is the dimer of D-lactide and the L-lactic acid, and D-lactic acid which are the dimer of L-lactide which is the dimer of L-lactic acid, and D-lactic acid among the lactic-acid lactides, and desired polylactic acid can be manufactured using any one sort of these three sorts of lactic-acid lactides, or two or more sorts.

[0026] The aliphatic series system polyester obtained as aliphatic series system polyester by condensing aliphatic series system glycols and aliphatic series polybasic acid (or the anhydride), the aliphatic series system polyester which carried out ring opening polymerization of the annular lactone, synthetic system aliphatic series system polyester, the aliphatic series system polyester by which a biosynthesis is carried out within a fungus body are mentioned. The aliphatic series system polyester which is most excellent in transparency condenses aliphatic series glycols and aliphatic series polybasic acid (or the anhydride), and is obtained. When the aliphatic series system polyester which is excellent in this transparency is used, polylactic acid system heat shrink material with very high transparency can be manufactured.

[0027] The aliphatic series system glycol / polybasic acid polyester resin which made aliphatic series system glycols and aliphatic series polybasic acid (or the anhydride) react to the bottom of existence of a catalyst, or the aliphatic series system glycol / polybasic acid polyester resin of the amount of macromolecules to which it was made to react using a little coupling agent if needed can be illustrated. As aliphatic series system glycols, ethylene glycol, 1,4-butanediol, 1, 6-hexanediol, deca methylene glycol, neopentyl glycol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol etc. is mentioned, for example. Moreover, ethylene oxide can also be used as aliphatic series system glycols. Furthermore, you may be the aliphatic series system glycol / polybasic acid polyester resin which used together and compounded two or more sorts of glycols. On the other hand, as aliphatic series polybasic acid and its acid anhydride, a succinic acid, an adipic acid, a suberic acid, a sebacic acid, dodecanoic acid, a succinic anhydride, an anhydrous adipic acid, etc. can use what is generally marketed. Furthermore, you may be the aliphatic series system glycol / polybasic acid polyester resin which used

together and compounded two or more sorts of polybasic acid, and/or its acid anhydride.

[0028] Although the aliphatic series system polyester which consists only of aliphatic series system glycols and aliphatic series system polybasic acid in the above was explained, it is little and also aromatic series system polybasic acid, such as a component, for example, aromatic series system glycols, and trimellitic anhydride, and pyromellitic dianhydride, can also be used together. However, installation of these aromatic series system component takes cautions for the biodegradability of polylactic acid system heat shrink material to deteriorate. Moreover, if the aromatic series system component is contained, compatibility will fall, and cautions are taken for the transparency of polylactic acid system heat shrink material to deteriorate.

[0029] Although what was manufactured by various approaches can be used as a poly carbodiimide, what was fundamentally manufactured by the manufacture approach (a U.S. Pat. No. 2941956 specification, JP,47-33279,B, J.Org.Chem.28, 2069-2075 (1963), Chemical Review 1981, Vol.81 No.4, p619-621) of the conventional poly carbodiimide can be used.

[0030] As organic diisocyanate which is a raw material for manufacturing the poly carbodiimide Aromatic series diisocyanate, aliphatic series diisocyanate, alicycle group diisocyanate, and such mixture can be mentioned. For example, specifically 1,5-naphthalene diisocyanate, 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate, 4 and 4'-diphenyl dimethylmethane diisocyanate, 1, 3-phenylene diisocyanate, 1, 4-phenylene diisocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, The mixture of 2, 6-tolylene diisocyanate, 2, and 4-tolylene diisocyanate and 2 and 6-tolylene diisocyanate, Hexamethylene di-isocyanate, a cyclohexane -1, 4-diisocyanate, Xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, dicyclohexyl methane -4, 4'-diisocyanate, Methylcyclohexane diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, 2, 6-diisopropylphenyl isocyanate, 1 and 3, 5-triisopropyl benzene -2, and 4-diisocyanate can be illustrated.

[0031] In addition, as long as the effectiveness of this invention is done so, cautions are taken to understand it as the polylactic acid system heat shrink material which has additives, such as a thermostabilizer, light stabilizer, lubricant, a plasticizer, an inorganic bulking agent, a deodorant, and an antistatic agent, being further included in the polylactic acid system heat shrink material concerning this invention. Moreover, the purpose which manufactures heat shrink material with high transparency is to offer the high coloring heat shrink material of the color purity which has light transmission nature it not only to to pursue transparency simply, but. Therefore, addition of a coloring agent, a pigment, etc. takes cautions to understand it as

containing in the polylactic acid system heat shrink material concerning this invention the polylactic acid system heat shrink material which has a coloring agent, a pigment, etc., although transparency will deteriorate.

[0032] Hereafter, based on an example and the example of a comparison, the contents of this invention are explained concretely. In addition, the physical-properties value of the resin film manufactured in each example and each example of a comparison is collectively expressed to Table 1.

[0033] First, the measuring method (the evaluation approach) of a physical-properties value is explained. Whenever [Hayes value and **** breaking extension] is JIS, respectively. No. K-6782 and JIS Measurement evaluation was carried out according to No. K-6732. Here, it excels in transparency, so that the Hayes value is small, the Hayes value is a physical-properties value which gives the index of transparency, whenever [**** breaking extension] is a physical-properties value which gives the index of **** fracture nature, and it excels in **** fracture nature, so that whenever [**** breaking extension] is large here. Moreover, the rate of a heat shrink carried out measurement evaluation of the test piece of the square whose one side is 10cm by change of the dimension at the time of being immersed in 80-degree C warm water for 10 seconds.

[0034] (Example 1) After adding the poly carbodiimide resin (NISSHINBO INDUSTRIES, INC. make, Carbodilite HMV-8CA) 1 weight section to the mixed resin 100 weight section which consists of 90 % of the weight (the Mitsui Chemicals, Inc. make, H100E) of polylactic acid, and 10 % of the weight (the Showa High Polymer Co., Ltd. make, Bionolle #3003) of aliphatic series system polyester, it is made to fully absorb moisture and dry. After kneading the resin absorbed moisture and dried within a twin screw extruder under the environment of 190 degrees C of cylinder temperatures, extrusion is carried out to a strand configuration. The extruded resin is cut, and a diameter made it absorb moisture and dry with a moisture-absorption-and-drying machine, after forming the pellet 3mmphi and whose thickness are 3mm. After carrying out melting kneading of the pellet absorbed moisture and dried, it extruded on the cooling roller and the resin sheet with a thickness of 300 micrometers was formed. In formation of a resin sheet, the T-die extruder set as the cylinder temperature of 190 degrees C and the dice temperature of 185 degrees C was used here. Moreover, the skin temperature of a cooling roller was set as 35 degrees C. Then, after carrying out a preheating to 90 degrees C within a tenter, the resin sheet heated by 80 degrees C - 70 degrees C was extended 5 times in the direction of extrusion, and the direction which intersects perpendicularly, and the resin film whose thickness is 60 micrometers was manufactured. Heat setting was performed here by holding a resin

film at 70 degrees C between fixed time amount immediately after extension.

[0035] For the Hayes value, whenever [**** breaking extension] was [300% and contraction of the physical-properties value of the resin film concerning this example] 40% 5%. Whenever [**** breaking extension] is 10% or less, and practical use cannot be presented with the resin film whose Hayes value manufactured without blending poly carbodiimide resin is 5% so that the example 2 of the following comparison may show.

[0036] Moreover, although whenever [rate of heat shrink and **** breaking extension] is abbreviation identitas when this example is compared with the example 3 of the following comparison, it turns out that transparency improves remarkably. This means that the loadings of the aliphatic series system polyester for raising heat shrink nature and **** fracture nature can be reduced by blending poly carbodiimide resin. The improvement in the remarkable transparency in this case originates in improvement in the transparency by having blended the poly carbodiimide, and improvement in the transparency by the ability to decrease the loadings of the aliphatic series system polyester which degrades transparency.

[0037] (Example 2) By the same manufacture approach as the above-mentioned example 1, the resin film concerning this example was manufactured except changing the compounding ratio of the polylactic acid of mixed resin and aliphatic series system polyester in the above-mentioned example 1. The compounding ratio of the polylactic acid in the resin film concerning this example and aliphatic series system polyester is 15 % of the weight of 85 % of the weight [of polylactic acid] : aliphatic series system polyester. In addition, cautions are taken to blend poly carbodiimide resin with the resin film concerning this example at a rate of 1 weight section to the mixed resin 100 weight section which consists of polylactic acid and aliphatic series system polyester.

[0038] For the Hayes value, whenever [**** breaking extension] was [400% and contraction of the physical-properties value of the resin film concerning this example] 42% 7%. Although there is no big change in whenever [**** breaking extension], and contraction compared with the resin film which the resin film concerning this example requires for the example 3 of the following comparison, it turns out that the Hayes value becomes small. That is, the transparency of a resin film is improved greatly.

[0039] (Example 3) By the same manufacture approach as the above-mentioned example 1, the resin film concerning this example was manufactured except changing the compounding ratio of the polylactic acid of mixed resin and aliphatic series system polyester in the above-mentioned example 1. The compounding ratio of the polylactic acid in the resin film concerning this example and aliphatic series system polyester is

18 % of the weight of 82 % of the weight [of polylactic acid] : aliphatic series system polyester. In addition, cautions are taken to blend poly carbodiimide resin with the resin film concerning this example at a rate of 1 weight section to the mixed resin 100 weight section which consists of polylactic acid and aliphatic series system polyester. [0040] For the Hayes value, whenever [**** breaking extension] was [450% and contraction of the physical-properties value of the resin film concerning this example] 40% 10%. Although there is no big change in whenever [**** breaking extension], and contraction compared with the resin film which the resin sheet concerning this example requires for the example 4 of the following comparison, it turns out that the Hayes value becomes small.

[0041] (Example 1 of a comparison) It replaced with the mixed resin in the above-mentioned example 1, and the resin film concerning this example was manufactured by the same manufacture approach as the above-mentioned example 1 except using the resin which consists only of polylactic acid. In addition, cautions are taken to blend poly carbodiimide resin with the resin film concerning this example at a rate of 1 weight section to the resin 100 weight section which consists of polylactic acid.

[0042] For the Hayes value, whenever [**** breaking extension] was [10% or less and contraction of the physical-properties value of the resin sheet concerning this example of a comparison] 43% 0.5%. Whenever [**** breaking extension] can enlarge by blending aliphatic series system polyester so that this example of a comparison and the examples 2-5 of the following comparison may show. Moreover, it turns out that whenever [**** breaking extension], and the Hayes value become large as the rate of combination of the aliphatic series system polyester in the above-mentioned mixed resin becomes large. In addition, contraction of the resin film concerning each example of a comparison of the dependency with the rate of combination of the aliphatic series system polyester in the above-mentioned mixed resin was small, and it was a in general fixed value.

[0043] (Example 2 of a comparison) By the same manufacture approach as the above-mentioned example 1, the resin film concerning this example was manufactured except not blending having made the compounding ratio of the polylactic acid of mixed resin and aliphatic series system polyester in the above-mentioned example 1 into 95 % of the weight : 5 % of the weight, and poly carbodiimide resin. For the Hayes value, whenever [**** breaking extension] was [10% or less and contraction of the physical-properties value of the resin film concerning this example of a comparison] 41% 5%.

[0044] (Example 3 of a comparison) The resin film concerning this example was

manufactured like the above-mentioned example 2 except not blending poly carbodiimide resin. For the Hayes value, whenever [**** breaking extension] was [350% and contraction of the physical-properties value of the resin film concerning this example] 42% 15%.

[0045] (Example 4 of a comparison) The resin film concerning this example was manufactured like the above-mentioned example 3 except not blending poly carbodiimide resin. For the Hayes value, whenever [**** breaking extension] was [410% and contraction of the physical-properties value of the resin film concerning this example] 43% 22%.

[0046] (Example 5 of a comparison) By the same manufacture approach as the above-mentioned example 1, the resin film concerning this example was manufactured except not blending having made the compounding ratio of the polylactic acid of mixed resin and aliphatic series system polyester in the above-mentioned example 1 into 75 % of the weight : 25 % of the weight, and poly carbodiimide resin. For the Hayes value, whenever [**** breaking extension] was [520% and contraction of the physical-properties value of the resin film concerning this example] 40% 27%.

[Table 1]

[0047]

[Effect of the Invention] As explained above, in this invention, the transparency of the polylactic acid system heat shrink material containing the aliphatic series system polyester which degrades transparency other than a polylactic acid system polymer and a polylactic acid system polymer can be raised by blending the poly carbodiimide. Moreover, when aliphatic series system polyester has biodegradability, the polylactic acid system heat shrink material concerning this invention turns into very good biodegradability heat shrink material.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-221499

(P2003-221499A)

(43) 公開日 平成15年8月5日 (2003.8.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P 4 F 0 7 1
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	4 F 2 1 0
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 J 0 0 2
// (C 0 8 L 67/04 67: 02		C 0 8 L 67/04 67: 02	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-20528(P2002-20528)

(22) 出願日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(71) 出願人 000001339

グンゼ株式会社

京都府綾部市青野町膳所1番地

(72) 発明者 八木 宗治

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株
式会社研究開発部内

(72) 発明者 森川 陽

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株
式会社研究開発部内

(74) 代理人 100101823

弁理士 大前 要

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系熱収縮材

(57) 【要約】

【課題】 ポリ乳酸系重合体と透明性を劣化させる要因である脂肪族系ポリエステルを含むポリ乳酸系熱収縮材に対して、熱収縮性及び引張破断性を大きく劣化させずに透明性を大きく向上させたポリ乳酸系熱収縮材を提供する。

【解決手段】 ポリ乳酸系重合体及びポリ乳酸系重合体以外の脂肪族系ポリエステルを含むポリ乳酸系熱収縮材にポリカルボジイミドを更に配合することによって透明性を向上させた。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリ乳酸系重合体と前記ポリ乳酸系重合体と異なる脂肪族系ポリエステルとポリカルボジイミドとからなる、加熱により少なくとも一方向に収縮する熱収縮材。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の熱収縮材において、前記ポリカルボジイミドの平均主鎖長が、前記ポリ乳酸系重合体の平均主鎖長と前記脂肪族系ポリエステルの平均主鎖長の双方よりも短いことを特徴とする熱収縮材。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の熱収縮材において、前記ポリカルボジイミドの配合率が、前記ポリ乳酸系重合体及び前記脂肪族系ポリエステルからなる混合物質 100 重量部に対して 0.1 重量部～5 重量部であり、かつ、前記混合物質における前記ポリ乳酸系重合体と前記脂肪族系ポリエステルの配合比が 90 重量%：10 重量%～81 重量%：19 重量%であることを特徴とする熱収縮材。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の熱収縮材において、前記ポリ乳酸系重合体、前記脂肪族系ポリエステル及び前記ポリカルボジイミドが、1 軸延伸により延伸方向に配向していることを特徴とする熱収縮材。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の熱収縮材において、前記延伸方向と直交する方向に対する引張破断伸度が 200%以上であり、かつ、ヘイズ値が 10%以下であることを特徴とする熱収縮材。

【請求項 6】 請求項 4 又は 5 に記載の熱収縮材において、80℃の温水中での前記延伸方向に対する収縮率が 30%以上であることを特徴とする熱収縮材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ乳酸系熱収縮材に関する。詳しくは、ポリ乳酸系重合体とポリ乳酸系以外の脂肪族系ポリエステルを含むポリ乳酸系熱収縮材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、収縮包装材若しくは収縮結束包装材又は収縮ラベル等に利用される熱収縮材を構成する物質として、ポリ塩化ビニル、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエチレンテレフタレート等が知られており、また、産業界で広く利用されている。しかし、これらの熱収縮材は、自然環境下に廃棄されると、その安定性のため分解されことなく残留する。なお、本明細書における「熱収縮材」は、熱収縮性を有する糸、紐、フィルム、シート等を意味する。

【0003】それらの熱収縮材の残留量が増大するにつれ、景観を損うとともに、魚、野鳥の生活環境を汚染する等の問題を引き起こす。これらの問題を生じない分解

性重合体からなる熱収縮材が要望されており、実際多くの研究、開発が行われている。その分解性重合体として、ポリエステル系重合体が例示できる。ポリエステル系重合体からなる熱収縮材は、ポリエステル重合体が本来的に有する加水分解性によって、湿気又は水分を有する自然環境下において単量体に分解される。更に、近年においては、加水分解後に土壤中の微生物により無害な分解物となる生分解性重合体からなる熱収縮材が熱望されている。その生分解性重合体の一例としては、ポリ乳酸が挙げられる。ポリ乳酸は、土壤中において加水分解が自然に進行するので土壤中に原形が残らず、かつ、加水分解後には土壤中の微生物により無害な分解物となることが知られている。しかし、ポリ乳酸のみからなるフィルム等は、硬くかつ透明性に優れるが、非常に脆くこのままでは熱収縮材を形成することが極めて困難であった。

【0004】まず、ポリ乳酸膜の脆さを改善しかつ熱収縮性を付与するための従来技術について説明する。ポリ乳酸系重合体からなるフィルム等に対して 2 軸延伸を行うことによって、ポリ乳酸系重合体からなるフィルム等が本来的に有する脆さを改善したポリ乳酸系熱収縮フィルムが、特開平 9-187863 号公報に開示されている。特開平 9-187863 号公報に開示されたポリ乳酸系熱収縮フィルムは、未延伸フィルムを第 1 の方向に延伸して得られた 1 軸延伸フィルムを、1 軸延伸フィルムの結晶化温度以上に予熱しかつ第 1 の方向と垂直な方向に更に延伸を行うことにより形成される。このポリ乳酸系熱収縮フィルムは、実質的に第 1 の方向に熱収縮する特性を有する。しかしながら、このポリ乳酸系熱収縮フィルムは引張破断伸度が小さく、収縮包装又は収縮結束包装を行う熱収縮フィルムとして用いることは実用上困難であった。

【0005】また、ポリプロピレン等の結晶性ポリマーを造粒剤としてポリ乳酸系重合体に混合することによって熱収縮性を向上させたポリ乳酸系熱収縮フィルムが、特開 2000-226571 号公報に開示されている。しかしながら、特開 2000-226571 号公報に開示されたポリ乳酸系熱収縮フィルムも引張破断伸度が 10%程度であり、収縮包装又は収縮結束包装を行う熱収縮フィルムとして用いることは実用上困難であった。

【0006】また、ポリ乳酸系重合体にポリ乳酸以外の脂肪族系ポリエステルの混合することによって、ポリ乳酸系重合体よりなるフィルム等の脆さを改善したポリ乳酸系熱収縮フィルムが、特開 2001-11214 号公報に開示されている。しかしながら、ポリ乳酸以外の脂肪族系ポリエステルが混合されていることによって、特開 2001-11214 号公報に開示されたポリ乳酸系熱収縮フィルムの透明性は劣化することが知られている。

【0007】次に、ポリ乳酸系重合体等の脂肪族系ポリ

エステルからなる熱収縮材を収縮包装や収縮ラベルとして用いる場合は、特に、脂肪族系ポリエステルが本来的に有する加水分解を制御することも必要であった。以下に、脂肪族ポリエステル系重合体を主に含む熱収縮材の耐加水分解性を制御するための従来技術を説明する。

【0008】脂肪族系ポリエステル樹脂等の生分解性プラスチックの加水分解速度を制御する方法並びに加水分解速度が調整された生分解性プラスチック組成物が、特開平11-80522号公報に開示されている。特開平11-80522号公報に開示された生分解性プラスチックは、脂肪族系ポリエステル等にカルボジイミド化合物やポリカルボジイミド化合物を配合することによって、加水分解速度が調整されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従来のポリ乳酸系熱収縮材においては、良好な熱収縮性と良好な引張破断性を得るために、ポリ乳酸が本来的に有する透明性が犠牲にされてきた。

【0010】そこで、本発明は上記に鑑みなされたものであり、ポリ乳酸系重合体を主に含み、かつ透明性を劣化させる要因であるポリ乳酸系重合体以外の脂肪族系ポリエステルを含むポリ乳酸系熱収縮材に対して、熱収縮性及び引張破断性を大きく劣化させずに透明性を大きく向上させたポリ乳酸系熱収縮材を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】カルボジイミド化合物を配合することによって脂肪族系ポリエステル等の加水分解速度を調整できることは知られていたが、透明性を向上できることは知られていなかった。本願発明者等は、ポリカルボジイミドを従来のポリ乳酸系熱収縮材に配合することによって、ポリ乳酸系熱収縮材の透明性を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】つまり、上記の課題を解決するために、本発明に係るポリ乳酸系熱収縮材は、ポリ乳酸系重合体及びポリ乳酸系重合体と異なる脂肪族系ポリエステルとポリカルボジイミドからなり、かつ加熱により少なくとも一方向に収縮することを特徴とする。この構成であれば、主剤である透明性に優れるポリ乳酸系重合体に、熱収縮性及び引張破断性を向上させるが透明性を劣化させる脂肪族系ポリエステルを副剤として含むポリ乳酸系熱収縮材であっても、熱収縮性及び引張破断性を大きく変化させることなく、透明性を向上させることができる。

【0013】ポリ乳酸系重合体とその他の脂肪族系ポリエステルとは本来的に良好な相溶性を示さないため、混合時の分散性が悪い。ポリカルボジイミドは、ポリ乳酸やその他の脂肪族系ポリエステルがもつ水酸基やカルボキシル基と反応性を有するため、相溶化剤として作用すると考えられる。つまり、ポリカルボジイミドを配合した場合、混合時におけるポリ乳酸と他の脂肪族系ポリエ

ステルの分散性が向上し、その結果、形成されたポリ乳酸系熱収縮材の透明性が向上すると考えられる。

【0014】更に、ポリ乳酸系重合体や他の脂肪族系ポリエステルなどの結晶性高分子を熔融後に冷却処理することによって、結晶化したり、透明性を低下させる球晶が成長したりすることが知られている。しかし、ポリカルボジイミドを配合した場合には、ポリカルボジイミドが造核剤として作用して結晶化の抑制及び球晶の成長の抑制を行うことができ、その結果、ポリカルボジイミドを配合したポリ乳酸系熱収縮材の透明性は向上すると考えられる。

【0015】ポリ乳酸系熱収縮材の内部においてポリカルボジイミドは、ポリ乳酸系重合体や脂肪族系ポリエステルと化学結合していてもよいし、化学結合せず混合されていてもよいことに注意を要する。ポリカルボジイミドがポリ乳酸系重合体や脂肪族系ポリエステルのカルボキシル基と脱水素結合している場合には、ポリ乳酸系熱収縮材の耐加水分解性を向上させることもできる。

【0016】ポリカルボジイミドの平均主鎖長が、ポリ乳酸系重合体の平均主鎖長と脂肪族系ポリエステルの平均主鎖長の双方よりも短い場合、確実に透明性を向上させることができる。更に、分岐鎖を持たない直鎖状やベンゼン環等を含まない直線的な形状のポリカルボジイミドが好ましい。ポリ乳酸系重合体及び脂肪族系ポリエステルのみからなるポリ乳酸系熱収縮材の場合、分子レベルで観ると、近隣のポリ乳酸系重合体や脂肪族系ポリエステルの間には空隙が多く存在する。ポリカルボジイミドを含むポリ乳酸系熱収縮材の透明性は、その空隙をポリカルボジイミドで埋めることができたために向上したと考えられる。なお、「平均主鎖長」は高分子主鎖の長さの平均値を意味し、重量平均分子量や数平均分子量（平均重合度）からの換算で指標される。

【0017】熱収縮性、引張破断性及び透明性の全てに優れたポリ乳酸系熱収縮材の構成としては、ポリカルボジイミドの配合率がポリ乳酸系重合体及び前記脂肪族系ポリエステルからなる混合物質100重量部に対して0.1重量部～5重量部であり、かつ混合物質におけるポリ乳酸系重合体と脂肪族系ポリエステルとの配合比が90重量%：10重量%～81重量%：19重量%であることが好ましい。

【0018】ポリ乳酸系重合体、脂肪族系ポリエステル及びポリカルボジイミドが1軸延伸により延伸方向に配向した構成（1軸配向）であれば、ポリ乳酸系熱収縮材は収縮異方性を有する。通常、構成材料が1軸配向したポリ乳酸系熱収縮材は、加熱によって、延伸方向に主に収縮する、又は、延伸方向のみに収縮する。

【0019】延伸方向と直交する方向に対する引張破断伸度が200%以上であり、かつ、ヘイズ値が10%以下であるポリ乳酸系熱収縮材や80℃の温水中での前記延伸方向に対する熱収縮率が30%以上であるポリ乳酸

系熱収縮材を提供することができる。更に、200%以上の引張破断伸度、10%のヘイズ値及び80℃の温水中で30%以上の熱収縮率を有するポリ乳酸系熱収縮材を提供することもできる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の内容を説明すると共に、好ましい実施の形態を記述する。本発明に係るポリ乳酸系熱収縮材は、ポリ乳酸とポリ乳酸以外の他の脂肪族系ポリエステルとポリカルボジイミドを含む樹脂からなる熱収縮材である。本発明に係るポリ乳酸系熱収縮材は、

ポリ乳酸樹脂及びポリ乳酸以外の脂肪族系ポリエステル樹脂からなる従来の熱収縮材に比べて、透明性に優れている。
【0021】良好な熱収縮性を確保しつつ透明性を向上するためには、ポリカルボジイミドの配合量を、ポリ乳酸及び他の脂肪族系ポリエステルの混合物質100重量部に対して0.1重量%〜5重量%の割合で配合することが好ましい。透明性を確実に向上させるためには、配合するポリカルボジイミドとしてポリ乳酸の平均主鎖長及び脂肪族系ポリエステルの平均主鎖長の双方よりも平均主鎖長の短いポリカルボジイミドを用いる。

【0022】また、良好な熱収縮性及び引張破断伸度を確保するためには、ポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルとの混合比を、(ポリ乳酸)：(他の脂肪族ポリエステル) = 90重量%：10重量%〜81重量%：19重量%を満たすように設定することが好ましい。本発明に係るポリ乳酸系熱収縮材は、1軸収縮性を有するものであってもよいし、2軸収縮性を有するものであってもよい。熱収縮結束包装用として用いる場合には1軸収縮性を有することが好ましい場合が多い。また、容器ラベル

用として用いる場合には、ポリ乳酸系熱収縮材は、1軸収縮性を有し、かつ加熱により収縮する方向と直交する方向に対して高い引張破断性及び引き裂け易い特性を有することが好ましい。
【0023】なお、熱収縮性及び引張破断性は製造方法によって相違する。一般的には、延伸方法を適用して、所望の熱収縮性及び引張破断性を付与する。延伸方法を適用すると、ポリ乳酸系熱収縮材を構成する物質を簡便に1軸配向させることができる。良好な熱収縮性及び良好な引張破断伸度を得るためのいかなる公知技術を用いてもよい。具体的には、Tダイ、1ダイ、丸ダイ等から押出したシート若しくはフィルム又は紐若しくは糸を、冷却キャストロール、水、圧空等により急冷し非結晶に近い状態で固化させた後、ロール法、テンター法、チューブラー法等を適用して1軸延伸若しくは2軸延伸する方法が挙げられる。1軸延伸フィルムの製造においてはテンター法を適用して延伸する方法が一般的であり、また、2軸延伸フィルムの製造においては、縦延伸にはロール法を適用しかつ横延伸にはテンター法を適用する逐次2軸延伸法や縦横同時にテンター法を適用して延伸する同

時2軸延伸法が一般的である。

【0024】ポリ乳酸系重合体としては、L-乳酸及び／又はD-乳酸のみからなるポリ乳酸やL-乳酸及び／又はD-乳酸を構成要素として主に含む共重合体やそれらの混合体が例示できる。ここに、ポリ乳酸には、構成単位がL-乳酸であるポリL-乳酸、構造単位がD-乳酸であるポリD-乳酸、L-乳酸とD-乳酸との共重合体であるポリDL-乳酸が含まれる。

【0025】ポリ乳酸系重合体の製造においては、縮重合法、開環重合法等の公知の方法を適用することによって、ポリ乳酸系重合体を製造することができる。詳しくは、縮重合法では、L-乳酸、D-乳酸又はこれらの混合物を直接脱水縮重合することによって、ポリ乳酸が製造できる。また、開環重合法では、必要に応じて重合調整剤等を用いて乳酸の環状二量体である乳酸ラクチドを所定の触媒の存在下で開環重合することによって、ポリ乳酸が製造できる。なお、乳酸ラクチドには、L-乳酸の二量体であるL-ラクチド、D-乳酸の二量体であるD-ラクチド及びL-乳酸とD-乳酸との二量体であるLD-ラクチドがあり、これら3種の乳酸ラクチドのいずれか1種又は複数種を用いて所望のポリ乳酸を製造することができる。

【0026】脂肪族系ポリエステルとしては、脂肪族系グリコール類と脂肪族多塩基酸（又はその無水物）とを縮合して得られる脂肪族系ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族系ポリエステル、合成系脂肪族系ポリエステル、菌体内で生合成される脂肪族系ポリエステル等が挙げられる。最も透明性に優れる脂肪族系ポリエステルは、脂肪族グリコール類と脂肪族多塩基酸（又はその無水物）とを縮合して得られるものである。この透明性に優れる脂肪族系ポリエステルを用いた場合には、極めて透明性の高いポリ乳酸系熱収縮材を製造することができる。

【0027】脂肪族系グリコール類と脂肪族多塩基酸（又はその無水物）とを触媒の存在下に反応させた脂肪族系グリコール／多塩基酸ポリエステル樹脂、又は必要に応じて少量のカップリング剤を使用して反応させた高分子量の脂肪族系グリコール／多塩基酸ポリエステル樹脂を例示することができる。脂肪族系グリコール類としては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。また、脂肪族系グリコール類としてエチレンオキシドを使用することもできる。更に、複数種のグリコール類を併用して合成した脂肪族系グリコール／多塩基酸ポリエステル樹脂であってもよい。一方、脂肪族多塩基酸及びその酸無水物としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、無水コハク酸や無水アジピン酸等、一般的に市販されているものを使用することができる。更に、複数

種の多塩基酸及び／又はその酸無水物を併用して合成した脂肪族系グリコール／多塩基酸ポリエステル樹脂であってもよい。

【0028】上記においては脂肪族系グリコール類及び脂肪族系多塩基酸のみからなる脂肪族系ポリエステルについて説明したが、少量の他成分、例えば、芳香族系グリコール類及び無水トリメリット酸や無水ピロメリット酸等の芳香族系多塩基酸、を併用することもできる。ただし、これら芳香族系成分を導入するとポリ乳酸系熱収縮材の生分解性が劣化することに注意を要する。また、芳香族系成分が含まれていると相溶性が低下し、ポリ乳酸系熱収縮材の透明性が劣化することに注意を要する。

【0029】ポリカルボジイミドとしては、種々の方法で製造したものを使用することができるが、基本的には従来のポリカルボジイミドの製造方法（米国特許第2941956号明細書、特公昭47-33279号公報、J. Org. Chem. 28, 2069-2075 (1963)、Chemical Review 1981, Vol. 81 No. 4, p619-621）により製造したものをを用いることができる。

【0030】ポリカルボジイミドを製造するための原料である有機ジイソシアネートとしては、例えば芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートやこれらの混合物を挙げることができ、具体的には、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートの混合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 6-ジイソプロピルフェニルジイソシアネート、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン-2, 4-ジイソシアネートを例示することができる。

【0031】なお、本発明の効果を奏する限りにおいて、本発明に係るポリ乳酸系熱収縮材には、更に、熱安定剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、無機充填剤、消臭剤、帯電防止剤等の添加剤を有するポリ乳酸系熱収縮材を含むと解することに注意を要する。また、透明性の高い熱収縮材を製造する目的は、単純に透明性を追求するばかりでなく、光透過性を有する色純度の高い着色熱収縮材を提供することにもある。したがって、着色剤、顔料等を添加すると透明性は劣化することとなるが、本発明に係るポリ乳酸系熱収縮材には、着色剤、顔料等を有するポリ乳酸系熱収縮材を含むと解することに注意を要す

る。

【0032】以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明の内容を具体的に説明する。なお、各実施例及び各比較例において製造した樹脂フィルムの物性値は、まとめて表1に表わす。

【0033】まず、物性値の測定方法（評価方法）について説明する。ヘイズ値及び引張破断伸度は、それぞれ、JIS K-6782号及びJIS K-6732号に準じて測定評価した。ここに、ヘイズ値は透明性の指標を与える物性値であって、ヘイズ値が小さいほど透明性に優れ、引張破断伸度は引張破断性の指標を与える物性値であって、引張破断伸度が大きいほど引張破断性に優れる。また、熱収縮率は、一辺が10cmの正方形の試験片を80℃の温水に10秒間浸漬した際の寸法の変化によって測定評価した。

【0034】（実施例1）ポリ乳酸（三井化学株式会社製、H100E）90重量%、脂肪族系ポリエステル（昭和高分子株式会社製、ピオノーレ#3003）10重量%よりなる混合樹脂100重量部に対して、ポリカルボジイミド樹脂（日清紡株式会社製、カルボジライトHMV-8CA）1重量部を加えた後、十分に除湿乾燥させる。除湿乾燥された樹脂をシリンダー温度190℃の環境下において二軸押出機内で混練した後、ストランド形状に押出する。押出された樹脂をカットして、直径が3mmφ及び厚さが3mmのベレットを形成した後、除湿乾燥機で除湿乾燥させた。除湿乾燥されたベレットを、溶融混練した後、冷却ロール上に押出して厚さ300μmの樹脂シートを形成した。ここに、樹脂シートの形成において、シリンダー温度190℃、ダイス温度185℃に設定されたTダイ押出機を用いた。また、冷却ロールの表面温度は35℃に設定した。引き続き、テンター内で90℃に予熱した後、80℃～70℃に加熱された樹脂シートを押出し方向と直交する方向に5倍延伸して厚さが60μmの樹脂フィルムを製造した。ここに、延伸直後に一定時間の間、樹脂フィルムを70℃に保持することによって熱固定を行った。

【0035】本実施例に係る樹脂フィルムの物性値は、ヘイズ値が5%、引張破断伸度が300%及び収縮率が40%であった。下記比較例2からわかるように、ポリカルボジイミド樹脂を配合せずに製造されたヘイズ値が5%の樹脂フィルムは、引張破断伸度が10%以下であり、実用に供することはできない。

【0036】また、本実施例と下記比較例3とを比較すると、熱収縮率及び引張破断伸度は略同一であるが、透明性は著しく改善されていることがわかる。これは、ポリカルボジイミド樹脂を配合することによって、熱収縮性及び引張破断性を向上させるための脂肪族系ポリエステルの配合量を低減できることを意味する。この場合の著しい透明性の向上は、ポリカルボジイミドを配合したことによる透明性の向上と、透明性を劣化させる脂肪族

系ポリエステル配合量を減少することによる透明性の向上とに起因する。

【0037】（実施例2）上記実施例1における混合樹脂のポリ乳酸と脂肪族系ポリエステルとの配合比を異ならせること以外は上記実施例1と同じ製造方法によって、本実施例に係る樹脂フィルムを製造した。本実施例に係る樹脂フィルムにおけるポリ乳酸と脂肪族系ポリエステルの配合比は、ポリ乳酸85重量%：脂肪族系ポリエステル15重量%である。なお、本実施例に係る樹脂フィルムには、ポリカルボジイミド樹脂が、ポリ乳酸及び脂肪族系ポリエステルよりなる混合樹脂100重量部に対して1重量部の割合で配合されていることに注意を要する。

【0038】本実施例に係る樹脂フィルムの物性値は、ヘイズ値が7%、引張破断伸度が400%及び収縮率が42%であった。本実施例に係る樹脂フィルムは、下記比較例3に係る樹脂フィルムと比べて、引張破断伸度及び収縮率に大きな変化はないが、ヘイズ値は小さくなることがわかる。つまり、樹脂フィルムの透明性が大きく改善される。

【0039】（実施例3）上記実施例1における混合樹脂のポリ乳酸と脂肪族系ポリエステルとの配合比を異ならせること以外は上記実施例1と同じ製造方法によって、本実施例に係る樹脂フィルムを製造した。本実施例に係る樹脂フィルムにおけるポリ乳酸と脂肪族系ポリエステルの配合比は、ポリ乳酸82重量%：脂肪族系ポリエステル18重量%である。なお、本実施例に係る樹脂フィルムには、ポリカルボジイミド樹脂が、ポリ乳酸及び脂肪族系ポリエステルよりなる混合樹脂100重量部に対して1重量部の割合で配合されていることに注意を要する。

【0040】本実施例に係る樹脂フィルムの物性値は、ヘイズ値が10%、引張破断伸度が450%及び収縮率が40%であった。本実施例に係る樹脂シートは、下記比較例4に係る樹脂フィルムと比べて、引張破断伸度及び収縮率に大きな変化はないが、ヘイズ値は小さくなることがわかる。

【0041】（比較例1）上記実施例1における混合樹脂に代えて、ポリ乳酸のみよりなる樹脂を用いること以外は上記実施例1と同じ製造方法によって、本実施例に係る樹脂フィルムを製造した。なお、本実施例に係る樹脂*

* 脂フィルムには、ポリカルボジイミド樹脂が、ポリ乳酸よりなる樹脂100重量部に対して1重量部の割合で配合されていることに注意を要する。

【0042】本比較例に係る樹脂シートの物性値は、ヘイズ値が0.5%、引張破断伸度が10%以下及び収縮率が43%であった。本比較例及び下記比較例2～5からわかるように、脂肪族系ポリエステルの配合率によって引張破断伸度が大きくすることができる。また、上記混合樹脂における脂肪族系ポリエステルの配合率が大きくなるにつれて、引張破断伸度及びヘイズ値は大きくなることがわかる。なお、各比較例に係る樹脂フィルムの収縮率は、上記混合樹脂における脂肪族系ポリエステルの配合率との依存性は小さく、概ね一定の値であった。

【0043】（比較例2）上記実施例1における混合樹脂のポリ乳酸と脂肪族系ポリエステルとの配合比を95重量%：5重量%としたこと及びポリカルボジイミド樹脂を配合しないこと以外は上記実施例1と同じ製造方法によって、本実施例に係る樹脂フィルムを製造した。本比較例に係る樹脂フィルムの物性値は、ヘイズ値が5%、引張破断伸度が10%以下及び収縮率が41%であった。

【0044】（比較例3）ポリカルボジイミド樹脂を配合しないこと以外は上記実施例2と同様にして、本実施例に係る樹脂フィルムを製造した。本実施例に係る樹脂フィルムの物性値は、ヘイズ値が15%、引張破断伸度が350%及び収縮率が42%であった。

【0045】（比較例4）ポリカルボジイミド樹脂を配合しないこと以外は上記実施例3と同様にして、本実施例に係る樹脂フィルムを製造した。本実施例に係る樹脂フィルムの物性値は、ヘイズ値が22%、引張破断伸度が410%及び収縮率が43%であった。

【0046】（比較例5）上記実施例1における混合樹脂のポリ乳酸と脂肪族系ポリエステルとの配合比を75重量%：25重量%としたこと及びポリカルボジイミド樹脂を配合しないこと以外は上記実施例1と同じ製造方法によって、本実施例に係る樹脂フィルムを製造した。本実施例に係る樹脂フィルムの物性値は、ヘイズ値が27%、引張破断伸度が520%及び収縮率が40%であった。

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配合	H100E	90	85	82	100	95	85	82	75
	#3003	10	15	18	0	5	15	18	25
	ポリカルボジイミド	1	1	1	0	0	0	0	0
物性値	ヘイズ値(%)	5	7	10	0.5	5	15	22	27
	引張破断伸度(%)	300	400	450	<10	<10	350	410	520
	収縮率(%)	40	42	40	43	41	42	43	40

【0047】

【発明の効果】以上で説明したように、本発明では、ポリ乳酸系重合体とポリ乳酸系重合体以外の透明性を劣化

させる脂肪族系ポリエステルを含むポリ乳酸系熱収縮材の透明性を、ポリカルボジイミドを配合することによって向上させることができる。また、脂肪族系ポリエ

テルが生分解性を有する場合には、本発明に係るポリ乳* * 酸系熱収縮材は極めて良好な生分解性熱収縮材となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 8 L 79:00)		C 0 8 L 79:00	Z
B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
479:00		479:00	
(72)発明者 奥田 智久		F ターム (参考)	4F071 AA43 AA44 AA58 AF15Y
滋賀県守山市森川原町163番地	グンゼ株		AF30Y AF61 AH04 BB06
式会社守山工場内			BB07 BC01
(72)発明者 林 英生			4F210 AA24 AA40 AE01 AG01 AH54
滋賀県守山市森川原町163番地	グンゼ株		AR12 RA03 RC02 RG02 RG04
式会社守山工場内			RG43
			4J002 CF032 CF092 CF181 CM053
			GG02